

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2800473号

(45)発行日 平成10年(1998) 9月21日

(24)登録日 平成10年(1998) 7月10日

(51)Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	F I	
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 Z
	Z A A		Z A A
H 0 1 B 12/00	Z A A	H 0 1 B 12/00	Z A A

請求項の数1(全 3 頁)

(21)出願番号	特願平3-163059	(73)特許権者	000004237 日本電気株式会社 東京都港区芝五丁目7番1号
(22)出願日	平成3年(1991)7月3日	(72)発明者	水木 純一郎 東京都港区芝五丁目7番1号日本電気株式会社内
(65)公開番号	特開平7-176799	(72)発明者	トーマス・エブソン 東京都港区芝五丁目7番1号日本電気株式会社内
(43)公開日	平成7年(1995)7月14日	(72)発明者	谷垣 勝己 東京都港区芝五丁目7番1号日本電気株式会社内
審査請求日	平成7年(1995)11月29日	(74)代理人	弁理士 京本 直樹 (外2名)
		審査官	安齋 美佐子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アルカリ金属ドーブのカーボン超伝導物質

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 フラーレン ( $C_n$  群クラスター化合物) にルビシウムとセシウムを共にドーブしたことを特徴とするアルカリ金属ドーブのカーボン超伝導物質。

【発明の詳細な説明】

【00001】

【産業上の利用分野】 本発明は、炭素化合物の一種であるフラーレン系物質とアルカリ金属の混合体により構成される超伝導物質に関する。

【00002】

【従来の技術】 現在、超伝導材料として実用化されているものとしては金属・合金系超伝導材料、化合物超伝導材料などがある。超伝導材料は、ジョセフソン素子などのエレクトロニクスデバイスや超伝導磁石用コイルなどをつくるために用いられ、とくにジョセフソン接合の高

2

感度性、高精度性、低雑音性を利用した S Q U I D や精密計測への応用のほかに、ジョセフソン接合の高速応答性と低消費電力性に着目した電子計算機への応用が期待されている。このような状況のもとに、最近炭素のクラスターからなる一連のフラーレン化合物(炭素からなるサッカーボール状のクラスター分子  $C_{60}$  および  $C_{70}$  などの一連の  $C_n$  系物質群)が、クロト(Kuroto)により存在が確認され、スモーリ(Smalley)などによりその大量合成法が報告された。フラーレンはアルカリ金属と混合すると超伝導物性が現れることが見いだされるに至り、将来の新超伝導物質として注目されている。例えば、フラーレンをカリウム(K)と混合すると18Kで超伝導現象が現れることがヘバード(Hebard)などにより報告され「ネイチャー」(Nature、1991、Vol. 350、pp. 600~60

10

## 3

1)」、また、ルビシウム(Rb)を混合すると2.8Kで超伝導が生じることが報告されている[フィジカルレビュー・レター(Physical Review Letter, 1991, Vol. 66, pp. 2830~2832)]。これら、一連の報告はアルカリ金属をドーブしたフラーレンが将来の超伝導物質として使用される可能性を示すものである。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、報告された従来のアルカリ金属ドーブしたフラーレン系超伝導物質は、Rbをドーブした場合でも超伝導転移温度 $T_c$ が2.8Kであり、また全体における超伝導体積比が7%程度と低いものであった。また、試行された一連の研究のなかで、傾向的にセシウムCsがよいとの考えから、Csをドーブしようとする研究が行われた[ホルツァー(Holzer)、サイエンス(Science)、1991、Vol. 252、pp. 1154~1157]が、これらの報告によると超伝導は現れなかった。これは、 $C_{60}$ の中にCsがドーブされにくいためであると考えられている。

【0004】本発明の目的は、高い $T_c$ と大きい超伝導体積比を有するアルカリ金属ドーブのフラーレン系超伝導物質を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、フラーレン( $C_n$  群クラスター化合物)にルビシウムとセシウムを共にドーブしたことを特徴とするアルカリ金属ドーブのカーボン超伝導物質である。

【0006】

【作用】本発明者は、Cs系のフラーレン超伝導物質を鋭意検討した結果、Csがフラーレンに入らないのが $C_n$  結晶の間隙の大きさに対してCsのイオン半径が大きいためたとして、よりイオン半径の小さいRbとCsを混合して同時にドーブすれば、まずイオン半径の小さいRbが間隙に入って $C_n$  の格子間隙を広げ、従ってCsがその後に入ることができると考えて本発明に至った。本発明によると、RbとCsに混合して、フラーレンに導入することにより、Csをドーブすることができ、 $T_c$ を大きく向上させることができる。導入するRbの量は、Csに対して少ない方がよいがCsのドーピングを補助することができる量でなければならない。

【0007】また、RbとCsの混合系ドーピングを使用すると、全体の超伝導体積比が、Rbだけの従来の報告された値である1~7%より大きく向上する現象も見いだした。これは、例えば、 $C_{60}$  化合物の結晶を面心立方形であるとする、2種類の大きさの間隙があり、

## 4

RbとCsが効率良くそれぞれの間隙を占有して均一性の良い超伝導体が開成されるためと考えられる。

【0008】

【実施例】

【実施例1】炭素棒のアーカ放電により生成した一連のフラーレンをベンゼンで抽出した後エーテル処理を施し、その後アルミナカラム(活性度1)を用いてトルエン/ヘキサン混合溶媒により精製処理をして99.9%以上の $C_{60}$ を得た。確認はマススペクトルにより、720の質量数の部分が99.9%以上と極めて多いことで確認した。この $C_{60}$ 粉末を乳鉢で粉砕した後、ヘリウムを満たしたグローブボックス中で9mgを5mm径の石英ガラス管に入れこれに量論比で1のRbと2のCsを混合した。この試料をいったん $10^{-2}$  Torrに真空排気した後7.0 Torrのヘリウムで置換処理した後封管した。封管した石英管を400℃で74時間熱処理してドーピングを完了させた。

【0009】図1の2にSQUIDにより測定した磁化測定の結果を示す。これは、磁場が0の状態を試料を冷やし、そのあと磁場10エルステッドを付与して、温度を4Kから38Kまで昇温しながら磁化率を測定したものである。この結果、磁化率の変化から $T_c$ が約31Kと見積もられRbだけをドーブした報告と比較して $T_c$ が3K向上していた。また、得られた反磁性帯磁率から全体における超伝導体の部分比は31%と従来の値を大きく上まわっていた。

【0010】(比較例1)同様の実験を $C_{60}$  1に対してRbを量論比で3入れた状態で実験を行った。図1の3に結果を示すように $T_c$ は29Kと従来報告されている値を示すことを確認した。また、超伝導体の部分体積比も約10%程度であった。

【0011】

【0012】(比較例)量論比が $C_{60}$  1に対して3の割合でCsのみを調なし、実施例1と同様にして実験を行なったが、超伝導特性を示さなかった。

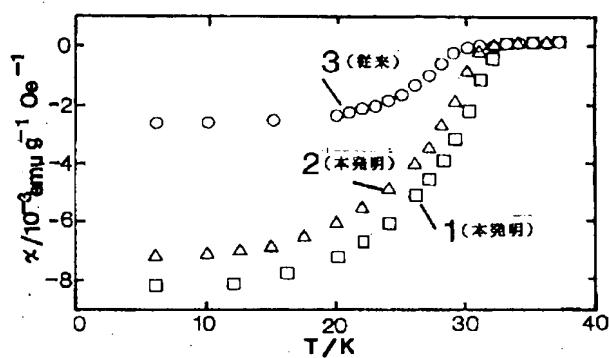
【0013】

【0014】

【発明の効果】以上示すように、本発明であるRbとCsを同時に混合したフラーレン系カーボン超伝導物質は、従来のフラーレン系超伝導物質に比べて $T_c$ および超伝導体積比とも向上しており、新しい超伝導物質としてその効果は大きい。

【図面の簡単な説明】図は、RbxCs<sub>y</sub>C<sub>60</sub>アルカリドーブフラーレン系超伝導物質のSQUIDによる帯磁率測定結果を示す図である。

【図1】



フロントページの続き

- (56) 参考文献 特開 平5-70117 (J P, A)  
 SCIENCE 252 (1991-5-24)  
 P1154-1157  
 SCIENCE 253 (1991-8-23)  
 P886-888  
 NATURE 352~63321 (1991-  
 7-18) P222~223

- (58) 調査した分野(Int. Cl. 6, DB名)  
 C01B 31/02 101  
 C01B 31/02 ZAA  
 CA (STN)